

P - 23.333

A 64938 Case 4681 JRH(AMS)



23 OCT. 1962

280261

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 24 de Agosto de 1962, con el Nº 280.261,

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA ELIMINAR OXIGENO DESDE UNA CORRIENTE DE HIDROCARBUROS OLEFINICOS QUE LO CONTIENE".

Esta invención se refiere a la separación de oxígeno de corrientes que contienen olefinas, diolefinas y análogos. En un aspecto, el invento se refiere a un procedimiento para la separación de oxígeno de butadieno sometándolo a la acción de una solución de la sal sódica de butil(terciario)-catecol en sosa cáustica. En otro aspecto, este invento se refiere a la polimerización de butadieno y materiales aná-


5

logos para producir polímeros que tienen una viscosidad Mooney correcta, pretratando la alimentación olefínica a una tal polimerización para separar de la misma el oxígeno. Otros aspectos de este invento se deducen evidentemente del estudio de esta descripción y de las reivindicaciones que figuran al final del invento.

En reacciones de polimerización, por ejemplo, en la copolimerización de butadieno y estireno para producir polímeros sintéticos, adecuados en la preparación de cauchos sintéticos, se ha observado algunas veces que resulta difícil hacer funcionar el reactor de polimerización de tal manera que la polimerización se inactive en el momento adecuado para dar un polímero de una viscosidad Mooney deseada o correcta. Así, por ejemplo, el tiempo necesario para la polimerización de un lote de, por ejemplo, butadieno y estireno, varía de modo apreciable. Cuando se transporta el butadieno en camiones-cisterna o de algún otro modo, es costumbre añadir butil(terciario)catecol en un cierto número de partes por millón, según sea el modo de transporte, usualmente unas 100 partes por millón en los transportes en camiones-cisterna, y unas 25 partes por millón en los transportes por tuberías, y separar luego el mencionado butil(terciario) catecol lavando el butadieno con álcali. Así, pues, el butadieno se lava con una solución de sosa cáustica inmediatamente antes de su uso, por ejemplo, en el procedimiento de polimerización. El álcali que se ha empleado en la operación de lavado se utilizaba hasta que quedaba agotado, y luego se tiraba. Un nuevo lote de álcali venía a sustituir al álcali consumido y tirado.

Se ha encontrado ahora que, aumentando la proporción

23 0 1954



de butil(terciario)-catecol en el butadieno antes de hacerle pasar al lavador alcalino de manera que contenga, aproximadamente, 75 partes por millón, por lo menos, y preferiblemente por lo menos 90 o más, de butil(terciario)-catecol cuando se hace pasar al lavador alcalino, el contenido de oxígeno del butadieno se habrá rebajado considerablemente con respecto a la concentración que de otro modo habría tenido. Se cree ahora que la concentración de oxígeno en el butadieno lavado debe mantenerse entre 0 y 5 partes por millón, y puede mantenerse así, si la concentración de butil(terciario)-catecol se mantiene, por lo menos, en 90 partes por millón. Como es natural, esta concentración variará según la proporción de oxígeno presente en el butadieno. Se ha encontrado, además, que los cambios en la concentración de oxígeno en el butadieno que entra el reactor, en la polimerización, por ejemplo, de butadieno con estireno, cambian la velocidad de polimerización. Así, pues, se ha encontrado que la velocidad de polimerización depende, por lo menos en una cuantía importante, de la concentración de oxígeno en el butadieno y estireno que se someten a copolimerización, y que puede controlarse por dicha concentración. Desde luego, se ha encontrado que, cuando la concentración de oxígeno en butadieno lavado varía de 0 a 10 partes por millón, se observan resultados dispersos con respecto a la formación de producto. Cuanto mayor es la concentración de oxígeno en el butadieno, menores son las velocidades de polimerización en el proceso de polimerización. Cuando cambia la concentración de oxígeno, resulta difícil saber cuando hay que inactivar la reacción de copolimerización para obtener el látex de viscosidad Mooney correcta. Cuando la concentración de oxígeno

280261

23



no aumenta por encima de 10 partes por millón en el butadieno, no es aconsejable cambiar la receta usada en el procedimiento de polimerización y, por tanto, la polimerización empleará más tiempo, rebajando, por consiguiente, la velocidad de producción, a causa de que el delicado equilibrio de oxidación y reducción que tiene lugar en la copolimerización de butadieno y estireno se altera.

Se ha encontrado, además, que, cuando se aumenta la concentración de butil(terciario)-catecol en el butadieno que se ha de lavar con álcali y luego se añade continuamente algo de álcali de compensación al lavador alcalino y se mantiene la concentración de la sal sódica de butil(terciario)-catecol así formado a una concentración elevada, y se separa únicamente una parte del álcali, preferiblemente de modo continuo, de la solución alcalina que está circulando, puede mantenerse en el butadieno que entra en el reactor de polimerización una concentración de oxígeno considerablemente rebajada, de modo constante. Eliminando continuamente una parte del álcali y añadiendo continuamente una parte de álcali nuevo, la solución alcalina circulante se mantendrá a una concentración alta y constante de sal sódica de butil(terciario)-catecol e hidróxido sódico, y la concentración de oxígeno del butadieno que sale del lavador alcalino se mantendrá en un valor constante y, como ya se ha dicho, bajo. La importancia de la adición continua de muy pequeñas proporciones de álcali nuevo y la eliminación continua de álcali "agotado" en proporciones análogas se recalca aquí como conducente a un funcionamiento muy satisfactorio de la polimerización. Hay que advertir que, cuando se traslada butadieno solamente a



23

distancias cortas, puede no haber presente en el mismo nada de butil(terciario)-catecol. Igualmente, en general, el butadieno recién preparado, transportado a presión, no contendrá oxígeno. Pero, como es sabido, se devuelve de la operación de polimerización una cantidad sustancial de butadieno que ha quedado sin reaccionar, y esta diolefina no reacciona-
5 da se separa del producto empleando vacío. El empleo de vacío, debido a que es casi imposible evitar las fugas en un equipo de fabricación, hace que el butadieno devuelto contenga algo de oxígeno. La relación de butadieno devuelto a butadieno
10 nuevo puede ser del orden 30:70. Para inhibir la formación de peróxidos, se añade al butadieno devuelto butil(terciario) catecol, o su equivalente. La concentración del catecol estará comprendida ordinariamente entre los límites de 90 y 100
15 partes por millón.

Por consiguiente, de acuerdo con este invento, se ha proporcionado un procedimiento para eliminar oxígeno de una corriente olefínica que lo contenga, por ejemplo, una corriente que contenga butadieno, que comprende someter dicha corriente a la acción de una concentración relativamente alta de la sal sódica de butil(terciario)-catecol. En una forma preferida del invento, la concentración de la sal sódica de butil(terciario)-catecol se mantendrá en una operación de lavado alcalino del procedimiento añadiendo continuamente álcali
20 nuevo de compensación mientras se retira continuamente álcali agotado del sistema. Igualmente, de acuerdo con el invento, se ha proporcionado un procedimiento para la polimerización a una velocidad de reacción constante de un material olefínico, tal como butadieno, preferiblemente con un material,
25 tal como estireno, que comprende pretratar el material
30

23 OCT.



olefínico con una elevada concentración de sal sódica de butil(terciario)-catecol en solución de hidróxido sódico. En la realización específica del invento que se describirá más adelante, la solución de álcali es una solución de hidróxido sódico en agua. La concentración de la sal sódica del catecol que se mantiene será de 7,5% a 25% en peso de la solución de hidróxido sódico. La concentración del hidróxido sódico en esta solución no debe ser muy inferior a 5% ni tampoco muy superior a 25%. Debe mantenerse una fluidez adecuada para que pueda bombearse con facilidad la solución alcalina. La solución de tratamiento "agotada" contendrá aproximadamente de 4 a 10% de hidróxido sódico. Para alcanzar la concentración de sal sódica en la solución de sosa cáustica, la corriente de butadieno alimentada en el lavador alcalino contendrá una concentración de, por lo menos, 25 partes por millón de butil(terciario)-catecol. Preferiblemente, la concentración será, por lo menos, de 85 a 95, e incluso 100 partes por millón del butadieno. Sangrando continuamente sólo una pequeña corriente de la solución de tratamiento y añadiendo una pequeña corriente de álcali para mantener la concentración necesaria de álcali en dicha solución, puede mantenerse a un valor constante la concentración de la sal sódica de catecol en dicha solución. Así, pues, en la forma preferida del invento, manteniendo la concentración del catecol en la solución alcalina a una concentración alta constante, el butadieno efluente o tratado procedente del tratador alcalino contendrá una concentración de oxígeno muy baja, constante, suponiendo que haya algo de oxígeno en dicho butadieno. Se prefiere mantener un exceso del catecol en



el butadieno para tener en cuenta el aumento brusco de la concentración de oxígeno de la corriente olefínica.

5 Cuando se pone en práctica el invento en escala de fabricación, se ha encontrado que, descargando porciones de la solución alcalina, intermitentemente, el contenido de oxígeno del butadieno lavado podía rebajarse desde 10-50 partes por millón hasta 2-15 partes por millón. Sin embargo, si se utiliza la adición continua de álcali y el sangrado continuo de solución alcalina agotada, el contenido de oxígeno del butadieno lavado se mantendría en unas dos partes por millón.

15 Para confirmar la facultad de la solución lavadora alcalina que contiene una alta concentración de sal sódica de butil(terciario)-catecol para eliminar oxígeno de butadieno, se agitaron cantidades variables de la solución en botellas con butadieno conteniendo una cantidad conocida de oxígeno. La solución del lavador utilizada contenía 8,31% de álcali y 0,308% de butil(terciario)-catecol. Los análisis de oxígeno realizados después en el butadieno tratado

20 dieron los siguientes resultados:

Butadieno, gramos	BTC, sol. ml.	O ₂ Teórico, miligramos	O ₂ encontrado miligramos	O ₂ eliminado, por ciento.
100	0	15,07	14,0	0
100	0	15,07	14,2	0
100	10,0	15,07	11,8	16,3
25 100	20,0	15,07	9,36	33,6
100	30,0	15,07	7,43	47,3

30 Se ve evidentemente, por la tabla que, al aumentar la solución de butil(terciario)-catecol usada, aumentó también considerablemente el porcentaje de oxígeno eliminado.

23 000


Por consiguiente, disminuyó correspondientemente el oxígeno residual.

5 En un método operatorio preferido de este invento, la concentración de oxígeno en el butadieno lavado con álcali se mantiene entre 0 y 5 p.p.m. Esta baja concentración de oxígeno puede mantenerse manteniendo la concentración promedia de butil(terciario)-catecol en el butadieno unas 10 veces mayor que la del oxígeno en el butadieno, y mejor aún, 10-15 veces de butil(terciario)-catecol que oxígeno en el butadieno. Añadiendo continuamente álcali de compensación y retirando continuamente la solución de tratamiento del procedimiento de lavado y cuando hay un ligero exceso de butil(terciario)-catecol en el butadieno sobre el que se pierde en la solución de tratamiento alcalino

10 eliminada, se acumulará un exceso de butil(terciario)-catecol sódico en la solución de tratamiento que eliminará de modo sustancialmente completo todas los aumentos bruscos de concentración elevada de oxígeno contenidos en el butadieno que se está tratando. Sin embargo, el invento puede

15 funcionar manteniendo la concentración de butil(terciario)-catecol en el butadieno que se está tratando suficientemente elevada para que puedan eliminarse los aumentos bruscos de alta concentración de oxígeno en el butadieno. Dicho de otro modo, el butil(terciario)-catecol en el butadieno que

20 entra en el tratador, más la concentración de butil(terciario)-catecol reaccionado con álcali en la solución de tratamiento, pero no reaccionado con oxígeno, debe ser siempre suficientemente alta para rebajar la concentración de

25 O₂ en el butadieno tratado a menos de 5 p.p.m.

30 La concentración de oxígeno en el butadieno tratado

280261



o en el butadieno sin tratar puede determinarse por cualquier método corriente, por ejemplo, vaporizando una muestra del butadieno y determinando la concentración de oxígeno con un aparato de análisis de gases Orsat. Después de
5 determinar la concentración de oxígeno en el butadieno, puede regularse la concentración de butil(terciario)-catecol en el butadieno para mantener la concentración de oxígeno en el butadieno tratado entre 0 y 5 ppm.

Se ha determinado por un mol de butil(terciario)-catecol, cuando se hace reaccionar con el álcali, tal como
10 aquí se usa, reaccionará además con medio mol, aproximadamente, de oxígeno. Por tanto, tomando como base el peso, de acuerdo con el invento, debe emplearse una cantidad aproximadamente 10 veces mayor de butil(terciario)-catecol en peso que la de oxígeno que se quiere eliminar de
15 la corriente olefínica.

Haciendo ahora referencia al dibujo, se representa esquemáticamente una parte de una instalación en la que se efectúa la polimerización de butadieno. Se alimentan
20 butadieno nuevo y devuelto, por los conductos 1 y 2, en el conducto 3, y luego en el tanque de mezclado A. Análogamente, pueden alimentarse butadieno nuevo y devuelto en el tanque de mezclado B, por medio de los conductos 1, 2 y 4. Desde los tanques A y B, la mezcla, convenientemente preparada, se pasa, por medio de las líneas 5 y/o 6, y la
25 línea 7, al lavador alcalino 8. De acuerdo con el invento, la concentración de la sal sódica de butil(terciario)-catecol de la solución alcalina circulante por el tratador alcalino 8 puede formarse y mantenerse añadiendo, si se
30 necesita y cuando se necesita, una cantidad adicional de

23 0



butil(terciario)-catecol al butadieno cuando entra en el
tratador, por ejemplo, por la línea 9. O bien, si se desea,
la concentración de sal sódica puede establecerse y mante-
nerse por otros medios no representados en el dibujo. En
5 el tratador 8, el butadieno se lava, no solamente para eli-
minar del mismo butil(terciario)-catecol, sino también pa-
ra eliminar oxígeno y, como ya se ha explicado, esto se
consigue manteniendo una concentración elevada, preferible-
mente constante, de sal sódica de butil(terciario)-catecol
10 en la solución alcalina. Para este fin, se introduce solu-
ción de tratamiento alcalina en el tratador 8 por la línea
10 y entra allí en contacto con el butadieno que, cuando
se ha tratado, se retira del tratador 8 por la línea 11,
pasa a través del tanque de agitación 12 y la línea 13, a
15 un reactor de polimerización. El butadieno tratado puede
lavarse con agua con medios no representados, para elimi-
nar del mismo cualquier cantidad de álcali que haya podi-
do ser arrastrada. La solución de tratamiento alcalina se
retira del tratador 8 por medio de la línea 14 y pasa al
20 tanque 15. En este tanque, se elimina parte de la solu-
ción de tratamiento agotada y se añade una cantidad equi-
valente de álcali de compensación. La solución alcalina
reforzada de este modo se retira del tanque 15 por la lí-
nea 16 y se bombea mediante la bomba 17, pasando por la
25 línea 10 y volviendo al tratador 8. Para los expertos en
esta técnica, será evidente que el dibujo es un esquema,
y que la eliminación continua de álcali con adición con-
tínua de compensación a la solución de tratamiento alcali-
na, puede realizarse de cualquier manera que se desee
30 en la realización preferida del invento en la que se em-

280261



plean dicha eliminación continua y dicha adición de compensación continua.

Los ensayos que se mencionan a continuación están basados en datos obtenidos en una instalación comercial de copolímero butadieno-estireno. La concentración de la solución alcalina era 12,5% y se empleó en todos los casos hasta que se redujo a 7%, aproximadamente. Este álcali se hizo circular a través de una torre de tratamiento, constituida por un tubo de 25,4 cm. sobre una longitud de 3,65 m. conteniendo placas que se extendían aproximadamente hasta la mitad a través del tubo, y separadas 20,32-25,4 cm., en contracorriente de dirección descendente, respecto a 7078 litros por hora de mezcla de butadieno constituida por butadieno devuelto de dicha instalación de copolímero y nuevo butadieno tomado de modo sustancialmente directo desde su fuente de producción en una relación de butadieno devuelto a butadieno nuevo de aproximadamente 30 : 70.

Ensayo Nº	Butadieno devuelto	Butadieno nuevo	O ₂ en la mezcla, ppm.	O ₂ en el butadieno tratado ppm.	Días para reducir el álcali a 7% NaOH
1	90-100	100	13	3.3	10
2	90-100	0	34.4	30.5	60

Se deduce evidentemente de los ensayos anteriores que, cuando las partes por millón de butil(terciario)-catecol en la mezcla se redujeron en el ensayo 2 a una cifra sustancialmente por debajo de las 90-100 partes por millón del ensayo 1, la concentración de oxígeno residual en el butadieno tratado se redujo solamente en unas 4 partes por millón,

23 OCT



y esto a pesar del número considerablemente mayor de partes por millón de oxígeno originalmente presentes en el ensayo 2. Además, como prueba de la importancia de mantener la elevada concentración de butil(terciario)-catecol en la mezcla tratada y de acuerdo con el invento, se observa que en el ensayo 2, se necesitan 60 días para rebajar una concentración de álcali a 7%, que es 6 veces el número de días que se necesita en el ensayo 1.

Por consiguiente, se considera que está claro, por el estudio de estos datos, que, para obtener una gran reducción de oxígeno residual, es necesario mantener una concentración inicialmente alta de butil(terciario)-catecol en la alimentación de corriente olefínica al tratador 8 o su equivalente.

Para los expertos en esta técnica será evidente que, aunque la eliminación de butil(terciario)-catecol se ha descrito aquí principalmente como procedente de butadieno, es claro que puede eliminarse catecol, junto con otros estabilizadores, de otros materiales olefínicos, por ejemplo, estireno.

Son posibles variaciones y modificaciones razonables dentro del alcance de la descripción precedente y del dibujo y las reivindicaciones que figuran al final del invento, cuya esencia es que se ha encontrado que, aumentando la concentración de la sal sódica de butil(terciario)-catecol en la solución de sosa cáustica empleada para eliminar butil(terciario)-catecol de una corriente olefínica que contenga, por ejemplo, butadieno antes de su polimerización, la concentración de oxígeno en el butadieno tratado se ha rebajado considerablemente, y que dicha concentra-

5 ción de oxígeno rebajada puede mantenerse en un valor controlable constante manteniendo constante dicha elevada concentración de sal sódica de butil(terciario)-catecol en la solución mencionada de tratamiento de hidróxido sódico, y que, por tanto, se ha hecho posible un procedimiento para controlar la velocidad de polimerización de butadieno, por ejemplo, con estireno.

10 N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

15 1ª. - Un método para eliminar oxígeno de una corriente de hidrocarburos olefínicos que lo contiene, caracterizado por tratar dicha corriente con una solución de hidróxido de sodio que consiste en esencia en 5 a 25% en peso de hidróxido sódico y 7,5 a 25% en peso de la sal sódica de butil terc. catequina.

20 2ª. - Un método según el punto 1, caracterizado porque el material de hidrocarburo olefínico es butadieno.

25 3ª. - Un método según el punto 1, caracterizado porque el material de hidrocarburo olefínico es una diolefina.

30 4ª. - Un método para la polimerización de material de hidrocarburo olefínico para producir un material polímero, en el cual dicho material de hidrocarburo olefínico se polimeriza en condiciones que polimerizan a dicho



material de hidrocarburo olefínico, caracterizado por tratar dicho material de hidrocarburo olefínico para eliminar oxígeno de él haciendo pasar dicho material a contacto con una solución alcalina que consiste en esencia en una concentración de sal de metal alcalino de butil terc. catequina en la gama de 7,5 a 25% en peso siendo la concentración de álcali en dicha solución de 5 a 25% en peso.

5a. - Un método de copolimerizar butadieno con estireno en el cual dicho butadieno se copolimeriza con dicho estireno en condiciones de copolimerización para producir un material polímero, caracterizado por tratar previamente el butadieno alimentado a dicha polimerización con una solución de sosa cáustica que consiste esencialmente en 7,5 a 25% en peso de la sal sódica de butil terc. catequina, conteniendo dicha solución de sosa cáustica de 5 a 25% en peso de hidróxido sódico.

6a. - Un método para polimerizar butadieno, en el cual dicho butadieno se polimeriza en condiciones que polimericen dicho butadieno, caracterizado por tratar previamente dicho butadieno con una solución, consistente en esencia en 7,5% a 25% en peso de la sal sódica de butil terc. catequina, conteniendo dicha solución de 5% a 25% en peso de hidróxido sódico, derivar dicho butadieno a contacto con dicha solución de tratamiento y mantener continuamente la concentración de la sal sódica citada de butil terc. catequina y de dicho hidróxido sódico a una concentración de la sal sódica de terc. butil catequina en la gama de 7,5 a 25% en peso y a una concentración de hidróxido sódico en la gama de 5 a 25% en peso, respectivamente.

7a. - Un método según el punto 6, caracterizado por



5 el hecho de que la concentración de la sal sódica de butil
 terc. catequina se mantiene ajustando la concentración de
 butil terc. catequina en el butadieno que es hecho pasar
 a contacto con dicha solución de tratamiento y en el cual
 la concentración de hidróxido sódico en la solución de tra-
 tamiento se mantiene reponiendo continuamente una pequeña
 proporción de hidróxido sódico en dicha solución de trata-
 miento.

10 8a. - Un método según el punto 6, caracterizado por-
 que la concentración de la butil terc. catequina en el bu-
 tadieno que se está tratando se mantiene a un valor 10 a
 15 veces mayor que el del oxígeno en el butadieno.

15 9a. - Un método según el punto 8, caracterizado por-
 que se añade continuamente solución de tratamiento de re-
 posición al sistema de tratamiento y se retira continua-
 mente solución de tratamiento.

20 10a. - Un método de polimerizar butadieno en el cual
 dicho butadieno es polimerizado en condiciones que polime-
 rizan dicho butadieno, caracterizado por tratar previamen-
 te dicho butadieno con una solución acuosa de tratamiento
 que consiste esencialmente en 5 a 25% en peso de hidróxido
 sódico, haciendo pasar dicho butadieno que contiene de 10
 a 15 veces tanta butil terc. catequina como oxígeno en pe-
 so a contacto con dicha solución de tratamiento.

25 11a. - Un método para eliminar oxígeno desde una co-
 rriente de hidrocarburos olefínicos que lo contiene.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-

280261

23 OCT 1962



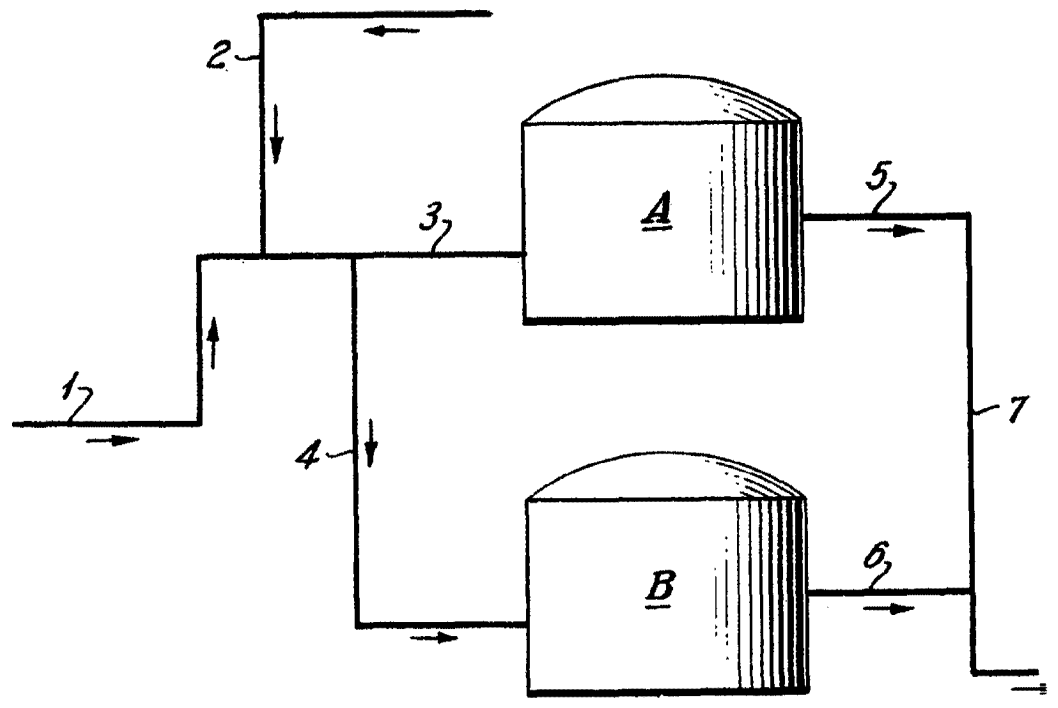
de y representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines que se han especificado.

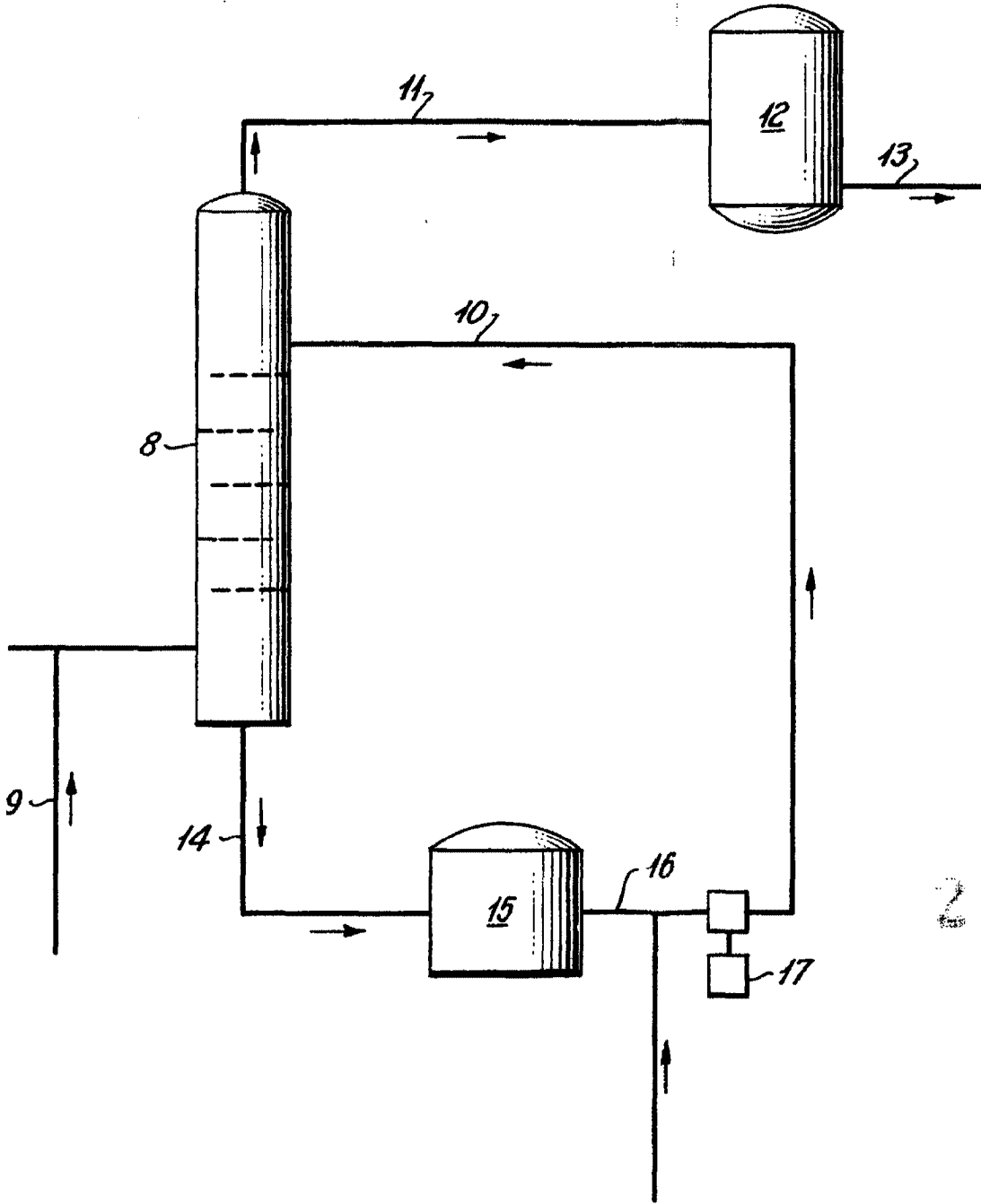
Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 OCT. 1962
Alfonso de Elizabeta
Por Poder

28.261





280261

W. H. ...
...